

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-063423

(43)Date of publication of application : 08.03.1994

(51)Int.Cl.

B01J 37/02

B01D 53/36

B01J 21/04

B01J 23/86

(21)Application number : 03-169281

(71)Applicant : KAMEYAMA HIDEO  
KAWASAKI STEEL CORP  
OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 14.06.1991

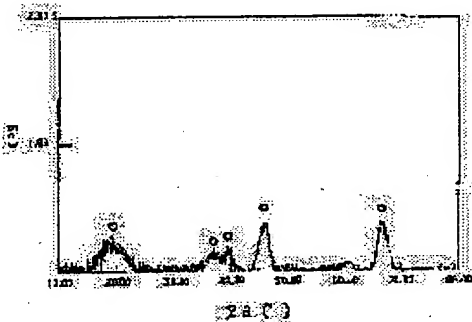
(72)Inventor : KAMEYAMA HIDEO  
KAWASAKI TATSUO  
DOI SHOJI

## (54) PRODUCTION OF CATALYST ELEMENT

## (57)Abstract

PURPOSE: To produce an inexpensive catalyst element having excellent capacity as a reaction catalyst at a high temp.

CONSTITUTION: A stainless steel substrate containing aluminum is baked to 1000° C to form a film composed of granular alumina on the surface of the substrate and, subsequently, a liquid containing at least one kind of a boehmite type alumina sol, a gibbsite alumina sol and an amorphous alumina sol is applied to the baked substrate to be dried. Hot water treatment and catalyst supporting treatment are simultaneously applied to the coated substrate using an aqueous soln. with a temp. of 50-350° C containing a catalyst to bake the treated substrate at 400° C or higher or hot water treatment is applied to the coated substrate using water or an aqueous soln. with a temp. of 50-350° C containing no catalyst to form a pseudo-boehmite porous surface and the treated substrate is further baked at 400° C or higher to convert the boehmite porous surface to a porous surface of  $\gamma$ -alumina. Next, an aqueous soln. containing a catalyst is applied to the porous surface to support the catalyst.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 6 3 4 2 3

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 3 月 8 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01J 37/02	301	E 7821-4G		
		L 7821-4G		
		M 7821-4G		
B01D 53/36	ZAB	C 9042-4D		
B01J 21/04	ZAB	A 8017-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平 3 - 1 6 9 2 8 1

(22) 出願日 平成 3 年 (1991) 6 月 1 4 日

(71) 出願人 0 0 0 1 5 8 8 9 5

亀山 秀雄

東京都渋谷区恵比寿 4 - 5 - 2 8 - 7 0 3

(71) 出願人 0 0 0 0 0 1 2 5 8

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通 1 丁目 1 番 2  
8 号

(71) 出願人 0 0 0 0 0 0 2 8 4

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号

(72) 発明者 亀山 秀雄

東京都渋谷区恵比寿 4 - 5 - 2 8 - 7 0 3

(74) 代理人 弁理士 滝田 清暉

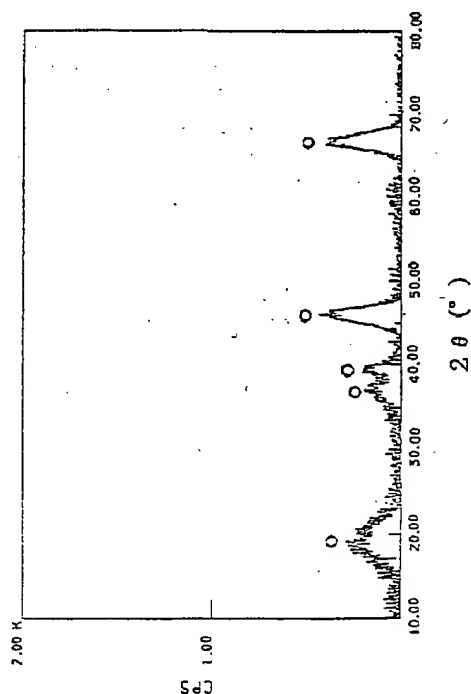
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 安価であると共に、高温での反応触媒として優れた性能を有する触媒体の製造方法を提供すること。

【構成】 アルミニウムを含有したステンレス基板を 1000℃以上で焼成して該基板の表面に粒状のアルミナによる皮膜を形成せしめ、次いでペーマイト型のアルミナゾル、ギブサイト型のアルミナゾル又は無定形のアルミナゾルの少なくとも 1 種を含有する液体を塗布・乾燥した後、①触媒を含有する 50～350℃の水溶液を用いて、熱水処理と同時に触媒担持処理を施し、次いで 400℃以上で焼成するか、②触媒を含有しない 50～350℃の水又は水溶液を用いて熱水処理し、前記表面を擬ペーマイト化された多孔質表面とした後更に 400℃以上で焼成することにより、前記ペーマイト化された多孔質表面をγ-アルミナの多孔質表面とし、次いで触媒を含有する水溶液を用いて触媒担持処理を行うことを特徴とする触媒体の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルミニウムを含有したステンレス基板を 1000℃ 以上で焼成して該基板の表面に粒状のアルミナによる皮膜を形成せしめ、次いでペーマイト型アルミナゾル、ギブサイド型アルミナゾル又は無定形のアルミナゾルの少なくとも一種を含有する液体を塗布・乾燥した後、触媒を含有する 50～350℃ の水溶液を用いて、熱水処理と同時に触媒担持処理を施し、次いで 400℃ 以上で焼成することを特徴とする触媒体の製造方法。

【請求項 2】 アルミナゾルを含有する液体の塗布・乾燥が、2 度以上繰り返して行われる請求項 1 に記載の触媒体の製造方法。

【請求項 3】 アルミニウムを含有したステンレス基板を 1000℃ 以上で焼成して該基材の表面に粒状のアルミナによる皮膜を形成せしめ、次いでペーマイト型アルミナゾル、ギブサイド型アルミナゾル又は無定形のアルミナゾルの少なくとも一種を含有する液体を塗布・乾燥した後、触媒を含有しない水又は水溶液を用いて 50～350℃ で熱水処理することにより前記基材の表面を擬ペーマイト化された多孔質表面とした後、更に 400℃ 以上で焼成することにより前記ペーマイト化多孔質表面をγ-アルミナの多孔質表面とし、次いで触媒を含有する水溶液を用いて触媒担持処理を行うことを特徴とする触媒体の製造方法。

【請求項 4】 アルミナゾルを含有する液体の塗布・乾燥が 2 度以上繰り返して行われる請求項 3 に記載の触媒体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高温で使用することのできる触媒体の製造方法に関し、特に、丈夫で活性の高い触媒体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】 近年の自動車工業の発達に生活に多大の利便さをもたらした一方、排気ガスが生活環境を破壊していることが明らかになるに伴い、排気ガスをより無害化するための方策が検討されている。かかる方策の 1 つとして、排気ガスを更に燃焼させて無害化する努力がなされており、そのために高温における燃焼のための触媒体が開発されている。

【0003】 これらの中でも、アルミニウムを含有するステンレス表面に酸化物ウィスカーを形成させ、これに触媒を担持させた触媒体（例えば特開昭 56-96726 号及び同 56-152965 号）は耐熱性が良好で優れたものであることから、近年、実用の観点から更に開発が進められている（例えば特開昭 57-71898 号、特開平 2-26540 号及び同 2-290252 号）。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながらこれらの触媒は何れもウィスカーという特殊な表面を形成させる工程を経て製造されるので、これを自動車排気ガス以外の一般の化学反応に応用しようとする場合にはコスト高になるという欠点があった。

【0005】 本発明者等は上記の欠点を解決すべく鋭意検討した結果、ウィスカーを形成させなくても、ステンレス表面に粒状のアルミナ皮膜を形成させ特定の処理を施すことにより、ウィスカーを形成させた場合に劣らない性能を有する触媒体とすることができることを見出し、本発明に到達した。

【0006】 従って本発明の第一の目的は、安価であると共に、高温での反応触媒として優れた性能を有する触媒体を提供することにある。本発明の第二の目的は、高温での反応触媒として優れた性能を有する触媒体の簡単な製造方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記の諸目的は、アルミニウムを含有したステンレス基板を 1000℃ 以上で焼成して該基板の表面に粒状のアルミナによる皮膜を形成せしめ、次いでペーマイト型のアルミナゾル、ギブサイド型のアルミナゾル又は無定形のアルミナゾルの少なくとも一種を含有する液体を塗布・乾燥した後、①触媒を含有する 50～350℃ の水溶液を用いて、熱水処理と同時に触媒担持処理を施し、次いで 400℃ 以上で焼成するか、②触媒を含有しない 50～350℃ の水又は水溶液を用いて熱水処理し、前記表面を擬ペーマイト化された多孔質表面とした後更に 400℃ 以上で焼成することにより、前記ペーマイト化された多孔質表面をγ-アルミナの多孔質表面とし、次いで触媒を含有する水溶液を用いて触媒担持処理を行うことを特徴とする触媒体の製造方法によって達成された。

【0008】 本発明で使用するアルミニウム含有ステンレスは、1000℃ 以上での焼成により表面に粒状のアルミナによる皮膜を形成せしめることができるステンレスであれば良く、このような合金として例えばバーライト R20-5SR（川崎製鉄（株）製商品名）を挙げることができる。

【0009】 焼成温度を 1000℃ 以上とすることにより、焼成処理を 2～16 時間と短くすることができるので効率的である上、これによって最終的に製造される触媒体の耐熱性を十分に高いものとすることができる。

【0010】 本発明においては、上記の如くしてステンレス基板の表面に、粒状のアルミナによる皮膜を形成させた後ペーマイト型のアルミナゾル、ギブサイド型のアルミナゾル又は無定形のアルミナゾルの中から選択された少なくとも一種のアルミナゾルを含有する液体を塗布し、乾燥する。上記アルミナゾルの製造は公知の方法によって行うことができる。

【0011】 この液体の塗布は、前記アルミナ皮膜上に

アルミナゾルを均一に付与するために行うものであり、従ってあまり高濃度のアルミナゾルの液体を使用してもアルミナゾルの付着が不均一となるので好ましくない。又、アルミナゾルの濃度が低すぎても、粒状アルミナ皮膜の全表面に均一にアルミナゾルを付与することができないので好ましくない。

【0012】本発明において、アルミナゾルを含有する液体とは、上記ゾルを例えば水等の溶媒に分散した液体であり、通常アルミナゾルの濃度として0.1~10重量%のものを使用する。経済性・作業性を考慮すると、上記液体は水を溶媒とする液体であることが好ましく、又、アルミナゾルの濃度は1~5重量%とすることが好ましい。

【0013】粒状アルミナ表面に付与されたアルミナゾルは、乾燥後に行われる50~350℃の水又は水溶液による熱水処理によって、擬ペーマイト化した多孔質表面を与える。この多孔質表面は触媒を担持する表面であるので、基板上に均一且つしっかりと形成されるか否かによって、製造される触媒体の性能が大きく影響される。又、上記表面は多孔質であるために機械的強度が弱く、その表面が厚すぎると剥離等が生ずるので必要最少限度の厚さとすることが好ましい。

【0014】このような観点から、前記アルミナゾルを含有する液体中のアルミナゾル濃度を1~5重量%程度とし、塗布及び乾燥を2度以上繰り返して行うことが好ましい。擬ペーマイト化した多孔質表面は、更に400℃以上に焼成されて触媒担持性能に優れたγ-アルミナとなる。

【0015】熱水処理を行う水又は水溶液はpHを7以上とすることが好ましく、特に処理時間を短縮するうえで10~12とすることが好ましい。熱水処理の時間は熱水のpHによっても異なるが、1時間以上とすることが好ましく、約2時間処理することによりほぼpHに関係なくBET表面積を顕著に増大させることができる。熱水処理の具体的方法としては通常浸漬する方法が採用されるがこれに限定されるわけではない。

【0016】熱水処理時の処理液中に触媒を含有させておくことにより、熱水処理と触媒担持処理を同時に行うことができ、触媒製造工程を簡単にする上で好ましいのみならず、理由は明確ではないが、特に高い触媒活性を得ることができるという点からも好ましい。

【0017】本発明で使用する触媒活性を有する金属は特に限定されるものではないが、例えば白金系金属、白金系金属の合金、金、金合金、マンガン、鉄、亜鉛、銅、ニッケル、ニッケル合金、コバルト及びコバルト合金、ルテニウム等の中から選択することが好ましく、特に白金、パラジウム、マンガン、亜鉛、鉄、ニッケル及びコバルトの中から選択することが好ましい。又、これらの触媒物質を組み合わせてもよい。

【0018】尚、触媒活性を有する金属の粒径は約1n

m~100nmであることが好ましく、特に、約5nm~50nmの範囲であることが好ましい。熱水処理時の処理液に上記触媒活性を有する金属を含有させない場合には、熱水処理後の400℃以上の焼成によって形成された多孔質のγ-アルミナ表面に公知の方法によって触媒を担持させる。

【0019】上記触媒活性を有する金属をγ-アルミナ表面に担持させる方法としては、電着法、含浸法、真空蒸着法、陰極スパッター法、金属スプレー法及び金属クラッド法等の公知の方法の中から適宜選択して採用することができる。

【0020】本発明の触媒体は単なる触媒として使用することができる他、板状触媒体とすることによって例えば熱交換の機能を持たせると共に反応室の壁体として使用することにより反応熱を直接的に外部に取り出すこともできる等、種々の使用方法が可能である。

【0021】

【発明の効果】以上詳述した如く、本発明の面状触媒体はステンレスを基板としているので耐熱性及び強度に優れ、特に200℃以上の触媒反応用の装置材料に有効である。又、本発明の触媒体はアルミナウィスカの形成を必要としないので製造が容易であり、安価な触媒体である。

【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0023】実施例1. 厚さ100μmのアルミニウム含有ステンレス(リバーライトR20-5SR:川崎製鉄(株)製商品名)を1000℃で2時間高温酸化したところ表面に粒状アルミナの皮膜が形成された。

【0024】次いで、7.5重量%のペーマイト(Cataloid AS-3:触媒化学工場(株)社製商品名)を2倍に希釈してスターラーで攪拌して調整したアルミナゾル溶液中に、粒状アルミナで被覆された上記アルミニウム含有ステンレスを常温で約1分間浸漬した後取り出して1時間自然乾燥させる工程を、2度繰り返した。

【0025】次に、pHが11.0で温度85℃の熱水に2時間浸漬して熱水処理を行ったところ、粒状アルミナ表面は、多孔質の擬ペーマイトに変化したことがX線回折によって確認された(図1)。更にこれを450℃で30分間焼成したところ上記多孔質の擬ペーマイト層は多孔質のγ-アルミナ層に変化したことがX線回折によって確認された(図2)。

【0026】このようにして得られた、多孔質のγ-アルミナ層によって被覆された基板をpH9.8、85℃で、白金濃度 $2.5 \times 10^{-4}$ (g-Pr/ml)の塩化白金酸水溶液中に2時間浸漬した。得られた触媒体の諸特性は(表1)に示した通りである。尚、表中の反応速度は、触媒みかけ表面積当たりの燃焼速度として、燃焼

気体濃度について1次の関係を有する次式を使用して求めた。

$$[0027] \quad r \text{ [mol / (m}^2 \cdot \text{秒)]} = K \text{ [m / 秒]} \cdot C \text{ [mol / m}^3 \text{]}$$

又、 $K_1$  は、アセトン濃度を300ppm、燃焼温度を200℃とした希薄アセトン燃焼における反応速度定数を表し、 $K_2$  は、メタン濃度を1体積%、燃焼温度を400℃とした希薄メタン燃焼における反応速度定数を表す。更に、表中のR.F. はラフネスファクターであり、次式によって定義される。

R.F. = (触媒体のBET表面積) / (触媒体のみかけの表面積)

[0028] 比較例1. 厚さ100 $\mu$ mのアルミニウム含有ステンレス(リバーライトR20-5SR)を925℃で4時間燃焼して、表面にアルミナウィスカーを形成させた他は実施例1と全く同様にして触媒体を製造した。得られた触媒体の諸特性は(表1)に示した通りである。

[0029]

10 [表1]

試料	実施例1	比較例1
焼成温度 [℃]	1000	925
焼成時間 [h]	2	4
アルミナの形状	粒状	針状
R.F. [-]	520	520
白金担持量 [ $10^{-1}$ g / m <sup>2</sup> ]	9.9	9.7
$K_1$ [ $10^{-4}$ m / 秒]	45.4	36.6
$K_2$ [ $10^{-4}$ m / 秒]	2.2	3.3

[0030] 表1の結果から、粒状のアルミナ膜を有するステンレスを基板として用いた本発明の触媒体は、ウィスカー表面を有する基板を用いた場合の触媒体に比して、優るとも劣らない触媒成能を有することが確認された。

[0031] 実施例2. 厚さ100 $\mu$ mのアルミニウム含有ステンレス(リバーライトR20-5SR: 川崎製鉄(株)製商品名)を1000℃で2時間高温酸化したところ表面に粒状アルミナが形成されその皮膜が形成された。

[0032] 次いで、7.5重量%のペーマイトアルミナ(Cataloid AS-3: 触媒化学工場(株)社製商品名)を2倍に希釈してスターラーで攪拌したアルミナゾル溶液中に、粒状アルミナで被覆された、上記アルミニウム含有合金を常温で約1分間浸漬した後取り出して1時間自然乾燥させた。

[0033] このようにして得られた、アルミナゾルによって被覆された基板をpH9.3、55℃、白金濃度 $2.5 \times 10^{-1}$  (g-Pt / ml)の塩化白金酸水溶液

中に2時間浸漬して、熱水処理と同時に白金微粒子を表面に担持させた後、450℃で30分間焼成して触媒体を得た。得られた触媒体の諸特性は(表2)に示した通りである。

[0034] 尚、(表2)中のコート回数とは、アルミナゾルをコート処理する処理回数、R.F. [-] コート後とは、アルミナゾルをコートした後の基板のBET表面積を基板のみかけの表面積で除したものであり、その他は(表1)の場合と同じ意味である。

[0035] 実施例3. 実施例2で行ったアルミナゾルのコーティング処理を4回行った他は実施例2と全く同様にして触媒体を得、その諸特性を評価した。結果は(表2)に示した通りである。(表2)の結果から、アルミナゾルのコート回数を増すことにより、白金担持量を増大させることができ、触媒活性を高めることができることが確認された。

[0036]

[表2]

触媒番号	実施例2	実施例3
コート回数	1	4

R. F. ( - ) コート後	3.40	970
R. F. ( - ) 熱処理後	3.30	910
白金担持量 ( $10^{-2}$ g / m <sup>2</sup> )	6.69	15.1
K <sub>1</sub> ( $10^{-3}$ m / 秒 )	5.75	12.9

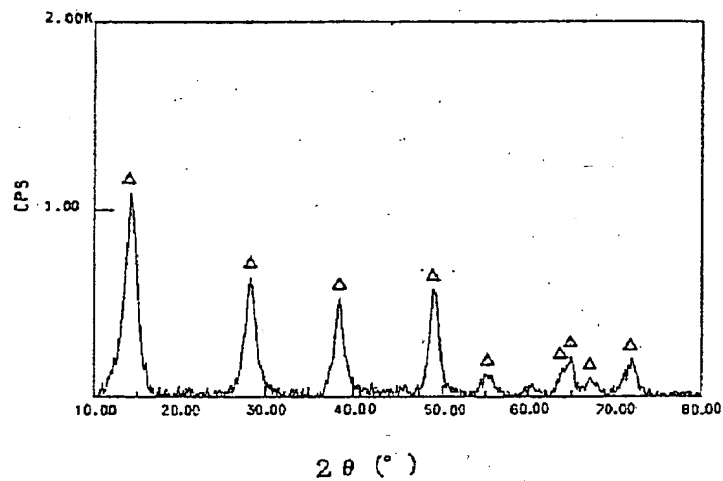
【0037】比較例2. 塩化白金酸水溶液への浸漬を常温で行った他は実施例2と全く同様にして得た触媒体の白金担持量は  $3.19 \times 10^{-2}$  g / m<sup>2</sup>、K<sub>1</sub> は  $4.12 \times 10^{-3}$  m / 秒であり、実施例の触媒体の特性より劣ることが確認された。

【図面の簡単な説明】

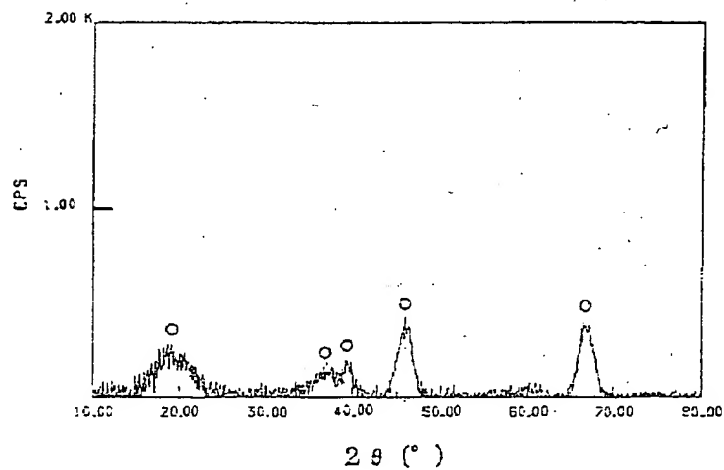
【図1】実施例における熱水処理後の基板表面のX線回折図である。尚、図中の△印は、ペーマイト ( AlO ( OH ) ) のピークを表す。

【図2】実施例における焼成後の基板表面のX線回折図である。尚、図中の○印は、γ-アルミナのピークを表す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>                      識別記号    庁内整理番号                      F I  
23/86                      ZAB                      A 8017-4G

技術表示箇所

(72) 発明者    川   崎   龍   夫  
東京都千代田区内幸町 2 - 2 - 3    川崎製  
鉄株式会社東京本社内

(72) 発明者    土   肥   祥   司  
大阪府大阪市中央区平野町 4 丁目 1 番 2 号  
大阪瓦斯株式会社内